

①日本国特許庁

①特許出願公開

公開特許公報

昭52-87088

②Int. Cl.
G 01 N 31/08
G 01 N 33/26

識別記号

③日本分類
113 F 0
113 E 1

序内整理番号
7349-49
6712-49

④公開 昭和52年(1977)7月20日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 5 頁)

⑤PONA分析法

⑥特 願 昭51-3219
⑦出 願 昭51(1976)1月16日
⑧発明者 松崎昭
横浜市保土ヶ谷区岩井町338
同 近藤修

小田原市城山1-10-12

⑨発明者 石田元治
川崎市中原区小杉町2-228
⑩出願人 日本石油株式会社
東京都港区西新橋一丁目3番12
号
⑪代理人 弁理士 若林忠

明細書

1. 発明の名称

PONA分析法

2. 特許請求の範囲

パラフィン類(P)、オレフィン類(O)、ナフテン類(N)及び芳香族炭化水素(A)を含む所定量の試料を浴媒に乗せて液体クロマトグラフカラムを通過させて(P+N)(O)(A)を依次分離し、前記(O)と(A)の含有比を検出した後(O)と(A)を系外に排出し、前記(P+N)をスプリッターで任意の比率に分割した後、前記分割した(P+N)をキャリヤガスに乗せて前記液体クロマトグラフカラムと直結せる系のガスクロマトグラフカラムを通過させて(P)と(N)の含有比を検出することからなるPONA含有成分の分析方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明はPONAの分析方法、特にガソリン留分に含まれる前記成分の分析方法に関するものである。

従来、沸点22°C以下のガソリジ等の炭化水素

留分中のパラフィン類(P)、オレフィン類(O)、ナフテン類(N)および芳香族炭化水素(A)の含有量は、ASTM D/319およびD2/59に定められた方法により一般に行われている。すなわち、(O)と(A)はASTM D/319(あるいはJISK 2534)に定められたけい光指示吸着法、FIA法(fluorescent indicator adsorption method)により、まず試料中のC₄以下の軽質留分(C₄ lighter)を精密蒸留(ASTM 2001)によって除去し、この軽質留分にけい光指示吸着法を加えたシリカゲルカラムクロマトグラフィーでIPAにて展開してカラム頂からけい光指示吸着法の展開位置で示される距離から、飽和炭化水素(P+N)、(O)および(A)の存在比を求める。これとは別に、ガスクロマトグラフィー(ASTM D2427)により試料中のC₄ lighterの組成を分析し、これを先のデータに加算して、試料全体の(P+N)、(O)、(A)の存在比を求める。次に、飽和炭化水素中のPとNの比は、FIA法とは別に定めるシ

リカダルカラムクロマトグラフィー分別法 (ASTM D 2002, 2003) により試料中の飽和炭化水素をまず分離分取して、これの屈折率と比直を測定して、屈折率切片法 (ASTM D 2159) から両者の存在比を求める。

以上のように、従来のPONA分析法は、多大な労力と時間を必要とし、なおかつ手順が複雑なため、操作ミス等による誤差を生じやすく、さらにまた操作中に難燃分が蒸発揮散するなど正確かつ精度の高いデータを得ることが困難である。

近来ガスクロマトグラフを用いた自動PONA分析計が市販されているが、これは試料中の(O)を簡便的に求めるために微取などのオレフィン微取カラムを用いておつて (P+N)+Oをこのオレフィン微取カラム中に通し、(O)のみを微取除去した後 (P+N) をピーク状にして捕扱するが、こうしたオレフィン微取カラムの劣化が (P+N) もあるいは (O) の定量性に直接影響する難点があると共に、これらを防ぐための装置の維持が大変である。

計量管(6)で一定量計量されて多流路切換器(7)を経て液体クロマトグラフカラム(6)に入り、このカラムで飽和炭化水素 (P+N)、オレフィン類 (O)、芳香族炭化水素 (A) にそれぞれ分離される。なお試料は注入にあたつて、何らの前処理も必要としない。飽和炭化水素 (P+N) と (O) が多流路切換器(7)を通過した時点で多流路切換器(7)の操作により、カラム(6)を通る溶媒の流れの向きを逆にし、カラム(6)中に残っている (A) を一挙に溶出させる。これは (A) がカラム(6)を通過するのに要する時間を節約し、短時間に溶出させるとともに、さらに溶媒の流れが順方向の場合に起り易い微量重質成分の測定エラーも防ぐためである。こうして、溶出してきた (P+N)、(O)、(A) は液体クロマトグラフ検出器(8)で検出される。最初に液体クロマトグラフカラム(6)を経て溶出してきた (P+N) はそのまま後のガスクロマトグラフィーにかけるには共存する溶媒が多すぎるのでスプリッター(9)で所定の比率に分離し、(溶媒との (P+N) の比率ではなくスプリッ

ト液体クロマトグラフカラムとガスクロマトグラフカラムに直結したもので、正確で高精度の分析結果を甚だ短い時間で求められるもので、パラフィン類 (P) オレフィン類 (O)、ナフテン類 (N)、芳香族炭化水素 (A) を含む所定量の試料を溶媒に乗せて液体クロマトグラフカラムを通過させて (P+N)、(O)、(A) を夫々分離し、前記 (O) と (A) の含有比を検出した後 (O) と (A) を系外へ排出し、前記 (P+N) をスプリッターで任意の比率に分離した後に、前記分離した (P+N) をキャリヤガスに乗せて前記液体クロマトグラフカラムと直結せる系のガスクロマトグラフカラムを通過させて (P) と (N) の含有比を検出することからなるPONA含有成分の分析方法が提供される。以下図面を参照しつつ実施例を詳記する。図面は本発明方法を示す流路図である。溶媒容器(1)の中の溶媒はフィルター(2)を経てポンプ(3)により溶体クロマトグラフカラム(6)へ送られる。途中一万試料は多流路切換器(4)の操作により

ターより分割される量のこと。この分割したものが所定量計量で計量管(6)に入つた時点で多流路切換器(7)の操作により、ガスクロマトグラフの流路に組み込まれ、ベーパライザ(4)、ガスクロマトグラフプレカラム(5)を経てガスクロマトグラフカラム(6)に導入される。ここで、(P)と(N)が炭素数別に分離され、ガスクロマトグラフ検出器(8)にて検出、定量される。前記の (O) と (A) は多流路切換器(7)の操作の時点で系外へ流出する。この際スプリッター(9)を経て (P+N) と共にガスクロマトグラフへ導入された液体クロマトグラフの際の溶媒はガスクロマトグラフプレカラム(5)で除去されるか又は (P) (N) の成分から分離される。

この工程中前記液体クロマトグラフ検出器(8)で得られたクロマトグラフから適当な感度補正を加えることで試料中の (P+N)、(O) 及び (A) の含有比が求まり、ガスクロマトグラフ検出器(8)で得られるクロマトグラフから (P) と (N) の含有比が求められてより PONA の分析が完了する。

本発明の方法は上記したように、液体クロマトグラフィーとガスクロマトグラフィーを直結し、第1の液体クロマトグラフィーで(P)と(N)の含有比を検出してこれを分析系から流出させて(P)と(N)は(P + N)の形で後段のガスクロマトグラフィーに送り、ガスクロマトグラフィーで(P)と(N)の含有比を求めるものである。ので一回の操作で之等の成分の分析ができる。従来のシリカゲルカラムクロマトグラフィーによつて行なう方法と FIA の方法を組み合せた分析では(P + N)を一直分離回収し比重と屈折率の測定から間接的に(P)と(N)の比を求め、またこれを最後に FIA 分析データと取まとめなければならぬなど極めて、煩雑であつたことに比べて本発明のこの方法は非常に操作が簡単であり、又データの信頼性も高い。又 230°C 以上の重質分を含む試料へ適用しても、PONA 分析は、実験的に可能で、SOA 分析(S は飽和炭化水素分(P + N)を意味する)についても潤滑油留分まで分析可能である。オレフィンを含む試料についても

硫酸などのオレフィン吸収カラムにトラップさせて行なう間接法ではなく直後に(P)を定量するもので S カット等の煩雑さがなく信頼性が高い。芳香族ナフテンを含む試料についても直検分析をすることができる、同じく煩雑さがなく信頼性が高く、その上全体として操作時間も短かくて済む。

更に試料注入後の多流路切換器の、多流路切換器の操作は、試料中の各成分ピークの溶出時間に合せて操作時間を設定することにより自動化することができる。また液体クロマトグラフ検出器(8)、ガスクロマトグラフ検出器側で得られるデータは、共通の記録計に画かせると同時に、インテグレーターあるいはその他のデータ処理システムにより、各成分含有量、つまり最終的な結果をただちに表示することも可能である。

各部の簡単な説明

図面は本発明実施のためのブロック図である。

1 : 液体クロマトグラム
2 : フィルター
3 : 定流量ポンプ
4 : 多流路切換器

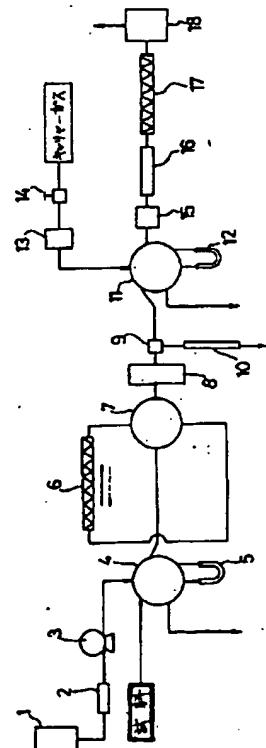
5 : 計量管
6 : 液体クロマトグラムカラム
7 : 多流路切換器
8 : 液体クロマトグラフ検出器
9 : スプリッター
10 : 抵抗管
11 : 多流路切換器
12 : 計量管
13 : ガスクロマトグラフ注入口
14 : 定流量調整弁
15 : 液体クロマトグラフ分離物ベーパライザ
16 : ガスクロマトグラフプレカラム
17 : ガスクロマトグラフカラム
18 : ガスクロマトグラフ検出器

発明出願人

日本石油株式会社

代理人

若林 勝



手続補正書

昭和51年3月20日

特許庁長官殿

1. 事件の表示 昭和51年特許願 第3217号
2. 発明の名称 PONA 分析法

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

(444) 日本石油株式会社

4. 代理人

住所 東京都港区赤坂1丁目11番41号

第一興和ビル4階

氏名 井理士(7021) 若林 恵
電話(585)1882

5. 補正命令の日付 なし (自発補正)

6. 補正の対象

(1) 明細書の「特許請求の範囲」の欄
(2) 明細書の「発明の詳細な説明」の欄
(3) 代理権を証明する書面の欄

2. 補正の内容

(1) 特許請求の範囲を別紙の如く補正する
(2) 明細書第2頁7行目「EIA法」を「IPA法」と訂正する。
(3) 同9行目の「C」を「沸点49℃」と訂正する。
(4) 同11行目「...にけい光...」を「...はけい光...」と訂正する。
(5) 同12行目「IPA」を「イソブロピルアルコール」と訂正する。
(6) 同13行目「これとは別に...」から19行目「...を求める。」までを削除する。
(7) 第3頁5行目「...を求める。」の後に以下の文章を挿入する。
「これとは別に、ガスクロマトグラフィー(ASTM D2427)により試料中のC₁ lighterの組成を分析し、これを先のデータに加算して、試料全体の(P)、(N)、(O)、(A)の存在比を求める。」
(8) 第4頁2行目「トグラフカラムとガスクロマトグラフカラムに直」を「トグラフとガスクロマトグラ

フに直」と訂正する。

(9) 第4頁20行目「途中一方」を削除する。
(10) 第5頁18行目、第5頁20行目、同20行目、同21行目、同22行目、「クロマトグラフィー」を「クロマトグラフ」と訂正する。
(11) 第5頁23行目「かけるには」を「かけた時は」と補正する。

(12) 第6頁2行目「計量で」を削除する。

(13) 同9行目と10行目の間に以下の文章を挿入する。

「スプリッター(9)がなくても、多路切替器(11)の操作だけでガスクロマトグラフカラムに送られる液体クロマトグラフィー用溶媒と(P+N)の量を調節することも可能であるが、この場合には液体クロマトグラフで分離された(P+N)の組成の一部がガスクロマトグラフへ送られてしまう恐れがある、従つてスプリッター(9)により組成に無関係に全体の量を減少させることができある。」

(14) 同11行目～13行目の「クロマトグラフ」を「クロマトグラフィー」と訂正する。

(15) 第9頁13行目「成まとめ」を「取りまとめ」と補正する。

(16) 第9頁4行目「芳香族ナフテン」を「また芳香族、ナフテン」と補正する。

(17) 委任状/通を提出する。

特許請求の範囲

パラフィン類(P)、オレフィン類(O)、ナフテン類(N)及び芳香族炭化水素(A)を含む所定量の試料を溶媒に乗せて液体クロマトグラフカラムを通過させて(P+N)(O)(A)を夫々分離し、前記(P+N)(O)(A)の含有比を検出した後前記(P+N)をスプリッターで任意の比率に分割した後、(O)と(A)を系外に排出し、前記分割した(P+N)をキャリヤガスに乗せて前記液体クロマトグラフカラムと直結せる系のガスクロマトグラフカラムを通過させて(P)と(N)の含有比を検出することからなる PONA 含有成分の分析方法。